Überreicht vom Verfasser

Sonderdruck aus: „Zeitschrift für Physikalische Chemie“ 198, 1/4, 1951
Herausgegeben von K. F. Bonhoeffer, P. Harteck, K. Hauffe, R. Rompe

Über örtliche Widerstandsverminderung in bestrahlten Photohalbleitern

Herrn Prof. Dr. W. Schottky zum 65. Geburtstag gewidmet

Von

H. Müser

Mit 3 Abbildungen im Text

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
GEEST & PORTIG K.-G., LEIPZIG
1951

Über örtliche Widerstandsverminderung in bestrahlten Photohalbleitern.

Herrn Prof. Dr. W. Schottky zum 65. Geburtstag gewidmet.

Von

H. Müser.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 31. 5. 51.)

Es wird gezeigt, daß sich für eine örtlich begrenzte Belichtung eines lichtempfindlichen Halbleiters rechnerisch verschiedene Wirkungen ergeben, je nachdem man den Photoeffekt beschreibt: entweder 1. als Ablösung gebundener Elektronen, die nach einem Massenwirkungsgesetz rekombinieren, oder 2. als Erleichterung des Überganges zwischen den Korngrenzen einer polykristallinen Schicht. Es wird ein einfacher Versuch beschrieben, der das erste Ergebnis bestätigt.

1. Einleitung.

Die technische Verwendung dünner aufgedampfter oder chemisch niedergeschlagener Filme als Photowiderstände hat in letzter Zeit in den angelsächsischen Ländern zur Ausbildung einer Theorie geführt, bei der die Grenze zwischen den einzelnen Körnern der dünnen Schicht als der Sitz der lichtelektrischen Wirkung angesehen wird[1]). Eine Stütze fanden diese Vorstellungen in der Beobachtung, daß die lichtelektrische Wirkung im Germanium und Silizium an den Grenzen lokalisiert ist, an denen defektleitendes und überschußleitendes Material zusammenstößt („p-n-barriers")[2]). Diese Korngrenzen werden für die Elektronen als schwer überwindbare Hindernisse (Potentialberge) angesehen. Das Licht soll nach einem im einzelnen ausgeführten Mechanismus den Elektronen das Übersteigen der Potentialberge erleichtern und auf diese Weise die Leitfähigkeit der Schichten er-

1) L. Sosnowski, J. Starkiewicz und O. Simpson, Nature, London **159** (1947) 818.

2) R. Bray und K. Lark-Horovitz, Physic. Rev. **71** (1947) 141 und unveröffentlichte Berichte der Purdue University, Department of Physics.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

höhen. Die lichtelektrische Wirkung ist damit im Gegensatz zu den bisherigen Theorien streng örtlich gebunden und umfaßt nur den belichteten Bereich[3]).

Diese Theorie nimmt im Rahmen der bisherigen offenbar eine Sonderstellung ein. Es wird nicht mehr von freigesetzten Leitungsträgern gesprochen, sondern von einer Verminderung des Widerstandes, die also auf die bestrahlte Stelle begrenzt bleibt. Während für einen voll belichteten Halbleiter beide Theorien zu Ergebnissen führen, die mit den Experimenten im Einklang stehen, erhält man verschiedene Ergebnisse für örtlich begrenzte Belichtung etwa mit einer „Lichtsonde". Daraus ergibt sich eine experimentelle Prüfungsmöglichkeit.

2. Zur Theorie.

Wir wählen für unsere Betrachtungen folgendes Bild: Gegeben sei ein Überschußhalbleiter, d. h. ein Halbleiter, in dem freie Elektronen für die Leitung sorgen. Ein Defektleiter liefert das gleiche Bild mit vertauschten Vorzeichen. Die Betrachtung eines Gemischtleiters würde hier eine unnötige Komplikation bedeuten.

Wir nennen die Ladungsdichte der Elektronen $-\varrho$ [A sec cm^{-3}]; ihr halten positive (Ionen-) Ladungen das Gleichgewicht. Die Raumladungsdichte σ der positiven Ladung ist im Falle der Neutralität gleich ϱ. Nach welchem Gesetz die Ladungen rekombinieren, wollen wir zunächst offenlassen. Wir schreiben also eine Art Massenwirkungsgesetz in der sehr allgemeinen Form $f(\varrho, \sigma) = \text{const}$. Die Bedingung der elektrischen Neutralität muß nicht an jedem Ort erfüllt sein, sondern gilt nur als Neutralitätsbedingung für den ganzen Halbleiter. Das bedeutet, daß wir örtliche Raumladungen zulassen und nur die Bedingung stellen: $\int\limits_V \varrho\, dV = \int\limits_V \sigma\, dV$. Wenn zeitlich veränderliche Vorgänge betrachtet werden, so sei angenommen, daß je cm³ und sec eine Raumladung von a [A sec] beider Vorzeichen neu entsteht. Davon ist die negative Ladung beweglich, die positive nicht. Wir erhalten bei zeitlichen Veränderungen für die positiven Raumladungen ein Gesetz der Form

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = a - f(\varrho, \sigma). \tag{1}$$

Für $\partial\varrho/\partial t$ gilt nicht dieselbe Gleichung, da die wanderungsfähigen Elektronen noch auf andere Weise in ein gegebenes Volumenelement

3) E. S. Rittner, Science, New York 111 (1950) 685.

hineingelangen können: sie können diffundieren oder von einem Leitungsstrom hineingetragen werden. Die Diffusion liefert für die Gl. (1) ein Glied $D \cdot \Delta \varrho$ (D = Diffusionskonstante). Die Stromdichte $\mathfrak{i}$ ändert die Ladungsdichte je Zeiteinheit um div $\mathfrak{i}$. Nennen wir noch b die Beweglichkeit der Elektronen, so ist $\mathfrak{i} = b \cdot \mathfrak{E} \cdot \varrho$, und es wird

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = a - f(\varrho, \sigma) + b \operatorname{div} (\mathfrak{E} \cdot \varrho) + D \cdot \Delta \varrho . \tag{2}$$

Außerdem muß die Poissonsche Gleichung gelten:

$$\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \operatorname{div} \mathfrak{E} = \sigma - \varrho . \tag{3}$$

Im Halbleiter haben wir im allgemeinen ein eindimensionales Problem. Nennen wir die Richtung von der Anode zur Kathode die x-Richtung, so wird aus den Gl. (1) . . . (3) das Gleichungssystem

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = a - f(\varrho, \sigma), \tag{4a}$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = a - f(\varrho, \sigma) + b \cdot \frac{\partial}{\partial x} (E \cdot \varrho) + \left[D \cdot \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2} \right], \tag{4b}$$

$$\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial x} = \sigma - \varrho . \tag{4c}$$

Der in Gl. (4b) in eckige Klammern gesetzte Term kann vernachlässigt werden, solange nicht sehr starke Raumladungsgefälle auftreten. Die Betrachtung der Elektronendiffusion bei Raumladungsschichten bildet den Hauptinhalt der Gleichrichtertheorie von Schottky und Spenke[4]) und soll hier außer Betracht bleiben.

Für den stationären Zustand wird aus den Gl. (4)

$$a - f(\varrho, \sigma) = 0 , \tag{5a}$$

$$b \cdot \frac{\partial}{\partial x} (E \cdot \varrho) = 0 , \tag{5b}$$

$$\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial x} = \sigma - \varrho . \tag{5c}$$

Die Integration von Gl. (5b) liefert die Kontinuitätsbedingung für den Strom I:

$$b \cdot E \cdot \varrho = \frac{I}{q} . \tag{5d}$$

q ist dabei der Querschnitt des Halbleiters senkrecht zur x-Achse. Für die folgende Rechnung ist es bequem, den Strom konstant ge-

[4]) W. Schottky und E. Spenke, Wiss. Veröff. Siemens-Werke 18 (1939) 25.

halten zu denken. Wir denken uns also den Halbleiter mit einem sehr großen Widerstand in Serie gelegt. Werden jetzt durch Licht zusätzlich Elektronen befreit, so wird nicht der Strom steigen, sondern die Spannung an dem Halbleiter sinken. Für den unbelichteten Halbleiter ist im stationären Zustand $\varrho_0 = \sigma_0$ und $E_0 = \frac{I}{q \cdot b \cdot \varrho_0}$. Der Index Null soll den Dunkelwert der betreffenden Größe bezeichnen. Wenn nun durch Belichtung zusätzlich zu a noch $\bar{a}$ $[A \cdot \mathrm{sec}^0 \cdot \mathrm{cm}^{-3}]$ ausgelöst werden, wobei $\bar{a}$ sehr klein gegen a angenommen sei (kleine Bestrahlungsstärke), so wird

$$\varrho = \varrho_0 + \bar{\varrho}, \qquad \sigma = \sigma_0 + \bar{\sigma}, \qquad E = E_0 + \bar{E},$$

wobei die quergestrichenen Größen jeweils klein gegen die zugehörigen Größen mit dem Index Null sind. Wir wollen nun zulassen, daß $\bar{a}$ eine Funktion von x ist, d. h. daß der Halbleiter nicht homogen belichtet, sondern daß die Belichtung irgendwie über ihn verteilt sein soll. Ebenso sind alle quergestrichenen Größen Funktionen von x.

Wir erhalten damit aus den Gl. (5a, b, c) die Gleichungen

$$\bar{a} - \left(\frac{\partial f}{\partial \varrho}\right)_0 \bar{\varrho} - \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma}\right)_0 \bar{\sigma} = 0, \tag{6a}$$

$$b \cdot q \cdot \varrho_0^2 \cdot \bar{E} + \bar{\varrho} \cdot I = 0, \tag{6b}$$

$$\varepsilon \varepsilon_0 \frac{d\bar{E}}{dx} = \bar{\sigma} - \bar{\varrho}. \tag{6c}$$

Dabei ist $f(\varrho, \sigma)$ an der Stelle ϱ_0, σ_0 in eine Reihe entwickelt, und alle Terme sind als klein vernachlässigt, in denen das Produkt zweier quergestrichener Größen vorkommt. Eliminiert man $\bar{\varrho}$ und $\bar{\sigma}$ aus den Gl. (6), so erhält man eine Gleichung von der Form

$$\frac{d\bar{E}}{dx} - R\bar{E} - S\bar{a} = 0 \tag{7}$$

mit den Abkürzungen

$$R \equiv \frac{\varrho_0^2 \cdot q \cdot b}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I} \left(1 + \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial \varrho}\right)_0}{\left(\frac{\partial f}{\partial \sigma}\right)_0}\right) \tag{7a}$$

und

$$S \equiv \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial f}{\partial \sigma}\right)_0}. \tag{7b}$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist

$$\bar{E} = e^{Rx}\left(\text{const.} + S \cdot \int \bar{a}\, e^{-Rx}\, dx\right). \tag{8}$$

Die Neutralitätsbedingung

$$\int_0^l (\sigma - \varrho)\, dx = 0 \tag{9}$$

(l = Länge des Halbleiters) liefert durch Integration von Gl. (4c)

$$\bar{E}(0) = \bar{E}(l). \tag{9a}$$

Diese Bedingung dient zur Bestimmung der Integrationskonstanten. Damit wird aus Gl. (8):

$$\bar{E}(x) = -\frac{S \cdot e^{Rx}}{1 - e^{-Rl}}\left[\varphi(l) - \varphi(x)\left(1 - e^{-Rl}\right)\right] \tag{10}$$

mit der Abkürzung

$$\varphi(x) \equiv \int_0^x \bar{a}(\xi) \cdot e^{-R\xi}\, d\xi. \tag{10a}$$

Die Spannungsänderung am Kristall ist dann

$$\Delta U = \int_0^l \bar{E}(x)\, dx. \tag{11}$$

Nun erhält man durch partielle Integration

$$\int_0^l e^{Rx} \varphi(x)\, dx = \frac{1}{R} e^{Rl} \cdot \varphi(l) - \frac{1}{R}\int_0^l \bar{a}(x)\, dx. \tag{12}$$

Damit wird aus Gl. (11)

$$\Delta U = -\frac{S}{R}\int_0^l \bar{a}(x)\, dx. \tag{13}$$

Setzt man R und S aus Gl. (7a) und (7b) wieder ein und berücksichtigt man, daß die im Dunkeln am Halbleiter liegende Spannung

$$U_0 = I \cdot \frac{l}{q\, b\, \varrho_0} \tag{14}$$

ist, so erhält man als relative Spannungsänderung

$$\frac{\Delta U}{U_0} = -\frac{1}{\varrho_0\left(\left(\frac{\partial f}{\partial \varrho}\right)_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma}\right)_0\right)} \cdot \frac{1}{l}\int_0^l \bar{a}(x)\, dx. \tag{15}$$

In dem ersten Bruch ist die Anzahl der Elektronen ohne Belichtung enthalten und implizit ihre Lebensdauer. Die Gl. (15) sagt darüber also nichts Neues. Dagegen ist unseres Wissens bisher noch nicht auf die merkwürdige Tatsache hingewiesen worden, daß die lichtelektrische Wirkung nur von dem Mittelwert der auf der ganzen Länge l des Halbleiters ausgelösten Elektronen abhängt. Bei einer gleichmäßig lichtelektrisch empfindlichen Schicht sollte es demnach nicht darauf ankommen, wie sich die Bestrahlung über die Schicht hinweg verteilt. Wie im nächsten Absatz ausgeführt wird, entspricht das in der Tat den experimentellen Erfahrungen, es ist aber durchaus nicht selbstverständlich.

Zu einem ganz anderen Ergebnis kommt man, wenn man die lichtelektrische Wirkung als eine Leitfähigkeitserhöhung deutet, die

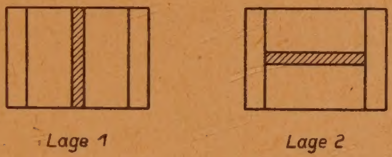

Abb. 1. Die beiden Lagen der Lichtsonde auf der Schicht.

auf den Ort der Belichtung beschränkt ist (z. B. Rittner)[3]). Denkt man sich beispielsweise eine quadratische lichtempfindliche Schicht von 1 cm Kantenlänge belichtet mit einer Lichtsonde, einem schmalen Lichtstreifen von 1 cm Länge und z. B. 1 mm Breite, so wird der Photostrom von der Lage dieser Lichtsonde abhängig sein. In der Lage „1“ ist der belichtete, gut leitende Bereich mit unbelichteten, schlecht leitenden Bereichen hintereinandergeschaltet. Die Widerstandsverminderung kann also auch bei beliebig starker Belichtung nur $^1/_{10}$ des Dunkelwiderstandes der Schicht betragen. Dagegen liegt der belichtete Bereich in Lage „2“ den schlecht leitenden Bereichen parallel. Die Widerstandsverminderung der Schicht kann beliebig weit gehen, wenn nur die Bestrahlung genügend groß ist.

Folgende Frage steht also zur experimentellen Entscheidung: Ist die durch Belichtung erzielte Widerstandsänderung nur von der Gesamtintensität abhängig, welche die Schicht trifft, oder ist die Lichtwirkung örtlich begrenzt? Im ersten Falle müßte es gleichgültig sein, wie die Lichtsonde auf der Schicht liegt. Im zweiten Falle wäre folgendes grundsätzlich davon verschiedene Verhalten zu erwarten:

Gegeben sei eine lichtelektrisch leitende Schicht von $1 \cdot 1$ cm, ferner eine Lichtsonde von 1 cm Länge und s cm Breite. Der Widerstand je Flächeneinheit des unbelichteten Materials sei ϱ $[\Omega]$; er werde durch Belichtung um $\Delta\varrho$ vermindert. Dann ist der Widerstand der Schicht im Dunkeln $R_D = \varrho$. Bei Belichtung in Lage „1" wird der Widerstand

$$R_H = (1-s)\,\varrho + s\,(\varrho - \Delta\varrho), \tag{16}$$

und die relative Widerstandsänderung

$$\frac{R_D - R_H}{R_D} = s \cdot \frac{\Delta\varrho}{\varrho}. \tag{17}$$

Sie kann nicht größer als s werden, da $\Delta\varrho$ höchstens gleich ϱ sein kann.

Bei Belichtung in Lage „2" wird die Leitfähigkeit

$$\frac{1}{R_H} = \frac{1-s}{\varrho} + \frac{s}{\varrho - \Delta\varrho}, \tag{18}$$

also

$$R_H = \frac{\varrho\,(\varrho - \Delta\varrho)}{\varrho - \Delta\varrho\,(1-s)}. \tag{19}$$

Hier wird demnach die relative Widerstandsänderung

$$\frac{R_D - R_H}{R_D} = \frac{s \cdot \Delta\varrho}{\varrho - \Delta\varrho\,(1-s)}, \tag{20}$$

und für $s \ll 1$

$$\frac{R_D - R_H}{R_D} = \frac{s\,\Delta\varrho}{\varrho - \Delta\varrho}. \tag{21}$$

Die relative Widerstandsänderung kann also beliebig groß werden.

3. Experimentelles.

Zur experimentellen Nachprüfung wurde eine *PbS*-Schicht eigener Herstellung benutzt, die mit Graphitelektroden versehen war. Die lichtempfindliche Schicht zwischen den Elektroden war $1 \cdot 1$ cm groß. Auf diese Schicht wurde der Glühfaden einer kleinen Soffittenlampe scharf abgebildet, so daß eine Lichtsonde von etwa $^1/_3$ mm Breite entstand, die entweder parallel zu den Elektroden (Lage „1") oder senkrecht zu ihnen (Lage „2") gelegt werden konnte. Durch Verschieben der Schicht konnte die Lichtsonde auch unscharf abgebildet werden. Dadurch wurde die Schicht dem gleichen Lichtstrom einmal auf kleinem Bereich konzentriert und einmal über einen breiten Bereich verteilt ausgesetzt. Eine rotierende Scheibe unterbrach die

Strahlung in üblicher Weise. Die entstehende Wechselspannung wurde unmittelbar einem Oszillographen zugeführt. Da es nur auf den Vergleich nahezu gleicher Spannungen ankam, war die Proportionalität der Ausschläge zur zugeführten Spannung mit einigen Prozent völlig ausreichend. Für den Versuch wirkte störend, daß

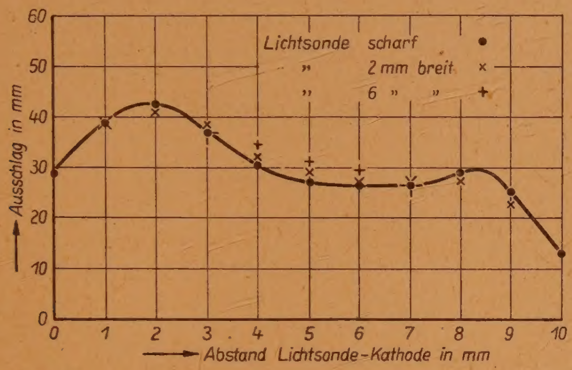

Abb. 2. Photoeffekt, gemessen durch Oszillographenausschlag, bei verschieden scharfer Abbildung der Lichtsonde.

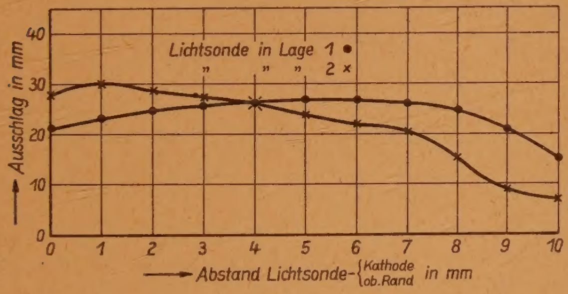

Abb. 3. Photoeffekt, gemessen durch Oszillographenausschlag, bei Lichtsonde in Lagen „1" und „2", scharf abgebildet.

die laboratoriumsmäßig hergestellte Schicht nicht über die ganze Fläche gleichmäßig empfindlich war. Für den Vergleich der Lichtsonde in den beiden Lagen „1" und „2" und bei scharfer und unscharfer Abbildung wurde daher so verfahren, daß die Schicht jeweils um 1 mm verschoben und dann die Messung vorgenommen wurde. Dieses Verfahren ermöglichte völlig die Entscheidung der oben gestellten Frage, da der zu erwartende Unterschied in der lichtelektrischen Wirksamkeit sehr groß ist.

Das Ergebnis zeigen die Abb. 2 und 3. In Abb. 2 ist die Lichtsonde nur 8 mm lang, damit nicht durch verwaschenes Abbilden Teile über die Ränder der Fläche hinausgeraten und eine Abnahme der Ausschläge vortäuschen. In Abb. 3 ist die Sonde genau 1 cm lang und steht einmal parallel, einmal senkrecht zu den Elektroden. In jedem Falle wird die Sonde in Schritten von je 1 mm über die Fläche hinweggeführt.

Die Messungen zeigen, daß es gleichgültig ist, wie sich der Lichtstrom verteilt. Die Unterschiede sind auf örtlich verschiedene Empfindlichkeit zurückzuführen. Im Mittel ist der Effekt bei beiden Lagen der Sonde oder bei verschiedener Konzentration der Strahlung auf wenige Prozent gleich.

Das gefundene Verhalten des Lichtwiderstandes ist so, wie es jeder erwarten wird, der mit Lichtwiderständen einige Erfahrung hat. Es ist uns jedoch aus der Literatur kein Fall bekannt, in dem dieser Zusammenhang quantitativ untersucht worden wäre.

Physikalisches Institut der Universität Frankfurt a. M.

51/275